

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 2001-160488 [17] WPIX

DNC C2001-047996

TI Thermoplastic molding composition, comprises functionalized carbon monoxide copolymers, thermoplastic polyesters, unfunctionalized carbon monoxide copolymers and further additives.

DC A18 A23 A95

IN QUEISSER, J; WEBER, M

PA (BADI) BASF AG

CYC 1

PI **DE 10027161 A1** 20010111 (200117)* 21p <--

ADT DE 10027161 A1 DE 2000-10027161 20000531

PRAI DE 1999-19930528 19990701

AN 2001-160488 [17] WPIX

AB DE 10027161 A UPAB: 20010328

NOVELTY - Thermoplastic molding composition comprises:

(A) functionalized carbon monoxide copolymers;

(B) thermoplastic polyesters;

DETAILED DESCRIPTION - Thermoplastic molding composition comprises:

(A) 1-99 wt. % functionalized carbon monoxide copolymers;

(B) 10-99 wt. % thermoplastic polyesters;

(C) 0-98 wt. % unfunctionalized carbon monoxide copolymers; and

(D) 0-80 wt. % further additives.

An INDEPENDENT CLAIM is included for molded articles made from the above composition.

USE - For the production of fibers, films and molded articles (claimed).

ADVANTAGE - The products have good impact strength and elongation at break without loss of stiffness.

Dwg. 0/0

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 27 161 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 08 L 67/02
C 08 L 51/06
C 08 J 5/18
C 08 L 47/00
C 08 G 67/02

⑲1 Aktenzeichen: 100 27 161.8
⑲2 Anmeldetag: 31. 5. 2000
⑲3 Offenlegungstag: 11. 1. 2001

DE 100 27 161 A 1

⑥5 Innere Priorität:
199 30 528. 5 01. 07. 1999

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Weber, Martin, Dr., 67487 Maikammer, DE;
Queisser, Joachim, Dr., 68165 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Polymerblends aus Polyestern und Kohlenmonoxidpolymeren

⑤7 Thermoplastische Formmassen, enthaltend
A) 1 bis 99 Gew.-% eines funktionalisierten Kohlenmonoxidcopolymeren,
B) 1 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters,
C) 0 bis 98 Gew.-% eines nicht funktionalisierten Kohlenmonoxidcopolymeren,
D) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis D) stets 100% ergibt.

DE 100 27 161 A 1

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

- A) 1 bis 99 Gew.-% eines funktionalisierten Kohlenmonoxidcopolymeren,
- B) 1 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters
- C) 0 bis 98 Gew.-% eines nicht funktionalisierten Kohlenmonoxidcopolymeren,
- D) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis D) stets 100% ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art.

Kohlenmonoxidcopolymeren, insbesondere solche mit streng alternierender Abfolge von Polymerbausteinen, die auf die Monomereinheiten Kohlenmonoxid und α -Olefin zurückgehen, zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte, gute Chemikalienbeständigkeit und vorteilhafte mechanische Eigenschaften aus und sind demgemäß als technische Kunststoffe für vielfältige Anwendungen von Interesse. Formmassen aus Kohlenmonoxidcopolymeren weisen allerdings Schwächen hinsichtlich häufig geforderter Materialeigenschaften wie Steifigkeit und Festigkeit auf. Zur Optimierung der Materialeigenschaften von Polymerformmassen versucht man deshalb, Mischungen aus unterschiedlichen Polymeren herzustellen, die sich in ihrem Eigenschaftsprofil ergänzen. Nicht selten gehen aber bei der Vermengung von Polymeren deren charakteristische Eigenschaften teilweise oder vollständig verloren oder die Herstellung der Polymermischungen scheitert bereits an der Unverträglichkeit der Polymerkomponenten. Beispielsweise hat es nicht an Versuchen gescheit, geeignete Blends aus Kohlenmonoxidcopolymeren und Polyestern zu erhalten. Kohlenmonoxidcopolymeren weisen Nachteile bezüglich Steifigkeit, Festigkeit und Dauergebrauchsbeständigkeit auf. Insbesondere bei den vorstehenden Eigenschaften weisen Polyester bessere Eigenschaftsprofile auf.

Aus der US 4.857.605 sind allgemein Mischungen von Kohlenmonoxidcopolymeren mit streng alternierender Abfolge von Olefin und CO und thermoplastischen Polyestern (Polylakton oder Polykondensat aus Dicarbonsäure und Diol) bekannt. Beansprucht werden Formkörper, Fasern, Folien oder Kabel durch Spritzguß, Pressen oder Blasformen. Beispielsweise werden 90 Gew.-% CO/E/P-Terpolymer mit 10 Gew.-% Polybutyleneterephthalat (PBT) gemischt und bei 280°C verarbeitet. Die mittlere "Phasengröße" des Polyesters im Blend beträgt etwa 0,7 μ m.

Die JP-A 10/001604 beschreibt Blends aus einem Kohlenmonoxidcopolymeren (PK), Polyester oder Polyamid sowie einem Block-Copolymer aus einem vinylaromatischen Polymer und einem Copolymer aus weiteren vinylischen Monomeren (z. B. Block-Copolymer PS (1. Block) // MMA/MA (2. Block)). Gute Eigenschaften zeigen die Formteile bei Tribologie, Zähigkeit, Durchstoßfestigkeit und Streckdehnung. Als ein Beispiel wurde die Kombination von PK und PBT sowie dem genannten Block-Copolymer aus PS (Polystyrol) und Methylmethacrylat/Methacrylat (MMA/MA) angegeben.

Die US 5.705.565 offenbart Blends aus einem Polyolefin und einem oder mehreren Thermoplasten (z. B. Polyamid oder Polyester). Als Polyolefin wird ein Polyethylen (PE) und/oder ein nachträglich mit einem eine Carbonylgruppe tragenden vinylischen Monomer gepfropft PE, welches die Anbindung im Blend verbessern soll, verwendet. Insbesondere wird PE beschrieben, welches durch Dow Ti-Katalysatoren (constrained geometry catalysis) synthetisiert wurde und nachträglich mit dem funktionalisierten Monomer (z. B. MSA) gepfropft wurde. Unter die möglichen Bestandteile des Blends fallen etwa PK, PBT, ABS etc. Genannt wird ein PBT/PE-MSA-Blends (80/20) mit verbesserter Zähigkeit.

Aus der WO 96/18686 sind Mehrschicht-Verpackungen aus einem Polyester sowie einem PK bekannt, wobei das PK in geringem Anteil die Barriereigenschaften verbessert.

Die EP-A 585992 offenbart Composites aus einem Polyester oder sonstigem Thermoplasten, sowie einer Verstärkungsfasern und einem PK. Die Herstellung von Filamenten durch Beschichtung der Fasern mit einer Pulvermischung der Polymerkomponenten und anschließender Verarbeitung dieser Composites wird ebenso beschrieben.

Die US 1187-H beschreibt Blends aus PK als Hauptanteil und bis zu 35 Gew.-% eines flüssigkristallinen Thermoplasten. Verbesserung der Festigkeit und Steifigkeit sowie der Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf sollen durch derartige Blends verbessert werden.

Weiterhin sind aus der US 4.818.798 Blends aus einem PK und einem Copolyester-Elastomer bekannt, wobei der Hauptanteil durch das streng alternierende Copolymer aus CO und Olefin gebildet wird. Das Copolyester-Elastomer ist z. B. (Polyethylenglykol) PEG-PBT. Verbessert werden der Oberflächenglanz sowie die Verarbeitbarkeit des PK.

Die JP-A 09/309784 offenbart bioabbaubare Polyester in einem Film aus einem Polyolefin und einem PK oder einem Olefin/Acrylat-Copolymer. Dabei ist ein abbaufördernder Stoff im Film enthalten. Dieser kann eine Fettsäure, ein Öl oder Dienpolymer darstellen.

Die bisher bekannten Produkte haben sich jedoch aufgrund der mangelnden Phasenhaltung zwischen den unverträglichen Komponenten nicht am Markt durchsetzen können.

Die Nachteile der geringen Phasenhaftung spiegeln sich insbesondere in den mechanischen Eigenschaften derartiger Polymerblends wieder; insbesondere bezüglich Steifigkeit, Reißfestigkeit und Schlagzähigkeit besteht Verbesserungsbedarf gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Blends.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Mischungen aus Polyestern und Kohlenmonoxidcopolymeren zur Verfügung zu stellen, die sich über einen sehr weiten Mischungsbereich durch sehr gute Schlagzähigkeits- und Reißdehnungswerte auszeichnen, ohne Einbußen bei der Steifigkeit hinnehmen zu müssen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Blends sowie deren Verwendung für die Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern gefunden. Außerdem wurden Fasern, Folien und Formkörper enthaltend die vorhergehend genannten Formmassen als wesentlichen Bestandteil gefunden.

Bevorzugte Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Polymerblends sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 99, bevorzugt 1 bis 30 und insbesondere 2 bis 20 Gew.-% eines funktionalisierten Kohlenmonoxidcopolymeren. Unter funktionalisierte Kohlenmonoxidcopolymeren im Sinne der vorliegenden Erfindung fallen beispielsweise Copolymere aus Kohlenmonoxid und mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, deren Polymerkette kovalent mit einer oder mehreren organischen Resten, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, verknüpft ist. Besonders geeignet sind z. B. funktionalisierte Kohlenmonoxidcopolymeren, die durch Umsetzung von Kohlenmonoxidcopolymeren mit organischen Verbindungen, die über eine C-C-Doppel- oder Dreifachbindung oder ein tertiäres oder benzylisches Wasserstoffatom und darüber hinaus über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügen, in der Kohlenmonoxidcopolymereschmelze erhalten werden. Bevorzugt werden C-C-Doppel- oder Dreifachbindungen enthaltende organische Verbindungen eingesetzt.

Als zu funktionalisierende Kohlenmonoxidcopolymeren sind sowohl statistische Copolymere, wie in der Patentschrift US 2.495.286 beschrieben, als auch insbesondere lineare, alternierende Copolymere geeignet. Besonders geeignet sind lineare, alternierende Kohlenmonoxidcopolymeren mit einem thermoplastischen Eigenschaftsprofil. Diese Kohlenmonoxidcopolymeren verfügen im allgemeinen über ein Molekulargewicht M_w größer 30000, bevorzugt größer 50000 und besonders bevorzugt größer 80000 g/mol.

Bevorzugt wird auf lineare, alternierende Kohlenmonoxidcopolymeren zurückgegriffen, die auf Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigte aliphatische oder vinylaromatische Verbindungen mit 2 bis 18 (für aromatische Verbindungen 8 bis 18), vorzugsweise 2 bis 12 (für aromatische Verbindungen 8 bis 12) und insbesondere 2 bis 8 (bei aromatischen Verbindungen 8) Kohlenstoffatomen zurückgehen. Der Schmelzpunkt dieser Substanzklasse liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 260°C, bevorzugt von 180 bis 240°C, die Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von -60 bis 80, bevorzugt von -20 bis 40°C.

Als Olefine für die Herstellung binärer linearer, alternierender Kohlenmonoxidcopolymeren werden bevorzugt C₂- bis C₁₀-Alk-1-ene wie Ethen, Propen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Norbornen, Vinylnorbornen, Hept-1-en, Oct-1-en oder Styrol, besonders bevorzugt Ethen oder Propen und insbesondere Ethen eingesetzt. Für die Herstellung ternärer oder höherer Kohlenmonoxidcopolymeren kann auf beliebige Mischungen der vorgenannten olefinischen Monomere zurückgegriffen werden, wobei Ethen als Hauptcomonomierkomponente bevorzugt ist. Geeignet als Terpolymere sind beispielsweise Kohlenmonoxid/Ethen/Propen- oder Kohlenmonoxid/Ethen/But-1-en-Copolymere mit einem Ethenanteil von 60 bis 99,9, bevorzugt 70 bis 99 und besonders bevorzugt von 80 bis 98 mol-%, bezogen auf die olefinischen Komponenten im Kohlenmonoxidcopolymer. Selbstverständlich kann z. B. auch auf ternäre Copolymere aus Kohlenmonoxid, Propen und Oct-1-en oder aus Kohlenmonoxid, But-1-en und Styrol zurückgegriffen werden.

Die linearen, alternierenden Kohlenmonoxidcopolymeren werden Übergangsmetallkatalysiert aus Kohlenmonoxid und den genannten Olefinen erhalten. Es kann dabei auf in der DE-A 196 10 385 und in der deutschen Patentanmeldung Az. 19 649 072 beschriebene Verfahren zurückgegriffen werden. Diese Herstellungsverfahren werden hiernüt ausdrücklich in die vorliegende Offenbarung mit aufgenommen. Weitere Verfahren zur Herstellung von linearen, alternierenden Kohlenmonoxidcopolymeren, wie in der EP-A 0 485 035 oder EP-A 0 702 045 offenbart, können natürlich ebenfalls eingesetzt werden.

Für die Herstellung von Kohlenmonoxidcopolymeren, enthaltend vinylaromatische Monomereinheiten, werden im allgemeinen Übergangsmetallkomplexe mit Stickstoffliganden wie 2,2'-Bipyridine oder Bisoxazoline, oder mit Phosphino(dihydrooxazol)liganden verwendet. Derartige Herstellungsverfahren finden sich bei Sperle et al., Helv. Chim. Act., 1996, 79, S. 1387, bei Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, S. 3641 sowie in der EP-A 0 345 847 beschrieben.

Die Übergangsmetallkatalysierte Herstellung der Kohlenmonoxidcopolymeren erfolgt geeigneterweise in Gegenwart definierter Palladium(II)-Komplexe, welche mit mindestens einem bidentaten Ligandensystem, das als koordinierende Atome Phosphor oder Stickstoff enthält, chelatisiert sind und welche als Gegenionen über nicht- oder schlecht-koordinierende Anionen verfügen.

Als definierte Übergangsmetallkomplexe, d. h. als Metallkomplexe, die vor der Zugabe zum Polymerisationsgemisch separat hergestellt werden und in aufgereinigter Form vorliegen, sind insbesondere geeignet [1,3-Bis(diphenyl)phosphinopropan]palladium(II)acetat, [1,3-Bis(di-(2-methoxyphenyl))phosphinopropan]palladium(II)acetat, [Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin]palladium(II)acetat und [Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,4-difluorphenylamin]palladium(II)acetat.

Die Kohlenmonoxidcopolymerisation erfolgt im allgemeinen bei Drücken im Bereich von 20 bis 200, bevorzugt von 50 bis 150 bar und bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150, bevorzugt von 20 bis 120°C. Die Copolymerisation kann in Suspension, Lösung oder auch in der Gasphase durchgeführt werden. Kohlenmonoxidterpolymere lassen sich besonders vorteilhaft in einem niedermolekularen Lösungsmittel, z. B. Methanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Dichlormethan oder in einer beliebigen Mischung der genannten Verbindungen, in Gegenwart von Brønsted-Säuren mit pK_a-Werten kleiner 6, z. B. para-Toluolsulfonsäure oder Trifluoressigsäure, herstellen.

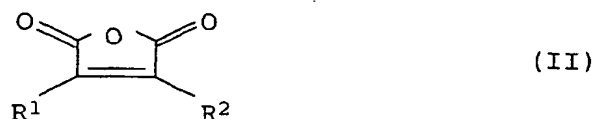
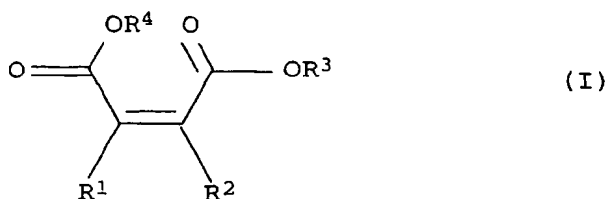
Zur Funktionalisierung der linearen, alternierenden Kohlenmonoxidcopolymeren werden im allgemeinen organische Verbindungen eingesetzt, die über eine C-C-Doppel- oder Dreifachbindung oder ein tertiäres oder benzylisches Wasserstoffatom und darüber hinaus über mindestens eine funktionelle Gruppe, bevorzugt über eine reaktive funktionelle Gruppe verfügen. Die Doppel- oder Dreifachbindung kann sich in endständiger Position von linearen oder verzweigten aliphatischen oder substituierten aromatischen organischen Verbindungen befinden. Des weiteren sind auch organische Verbindungen mit interner Doppel- oder Dreifachbindung geeignet. Die funktionalisierten Kohlenmonoxidcopolymeren A) werden bevorzugt durch Umsetzung von Kohlenmonoxidcopolymeren in der Kohlenmonoxidcopolymereschmelze mit den genannten organischen Verbindungen, die bevorzugt über reaktive funktionelle Gruppen wie die Carbonyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe verfügen, erhalten.

Typische geeignete, mit reaktiven Gruppen versehene ungesättigte organische Verbindungen sind beispielsweise Maleinsäure, Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Vinylloxazolin, Isopropenylloxazolin, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z. B. von C₁-C₁₈-Alkanolen, die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid oder Maleinsäurehydrazid sowie Acrylsäure, Methacrylsäure, Glyci-

DE 100 27 161 A 1

dyl(meth)acrylat, C₁- bis C₁₈-(Meth)acrylate wie Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat oder Stearyl(meth)acrylat, des weiteren endständige C₆- bis C₂₀-Alk-1-ine mit reaktiven Gruppen wie Hydroxyl, Carbonsäure, Oxazolin oder Epoxy, also zum Beispiel Oct-7-in-ol oder Dodec-11-in-1-carbonsäure.

Bevorzugt werden (Meth)acrylsäure, Glycidyl(meth)acrylat, insbesondere Glycidylacrylat, α,β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride sowie Mono- oder Diester der nachstehenden allgemeinen Formel I und II verwendet:



wobei

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff sowie C₁-C₁₈-Alkyl-Gruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder Octyl in linearer oder verzweigt-kettiger Form oder C₆- bis C₁₄-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, gegebenenfalls auch mit Alkyl- oder Arylresten substituiert, sein können.

Besonders geeignet sind Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Glycidylacrylat, Fumarsäure und Itaconsäure sowie beliebige Mischungen dieser Verbindungen.

Insbesondere werden Monomere auf der Basis von 2-Oxazolinen der allgemeinen Formel III eingesetzt:

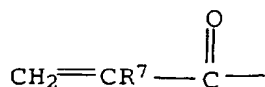
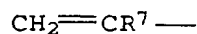


in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

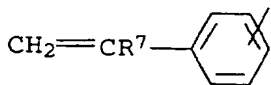
R⁵ einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Hydroxy-, Carboxyl- oder Amidgruppen enthalten kann,

R⁶ Wasserstoff oder einen C₁ bis C₄-Alkylrest, vorzugsweise einen Methylrest oder Wasserstoff.

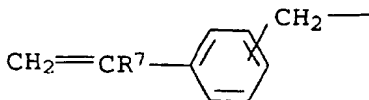
Bevorzugte Reste R⁵ sind



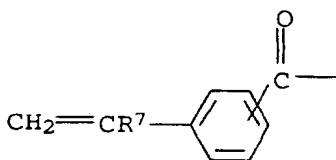
5



10

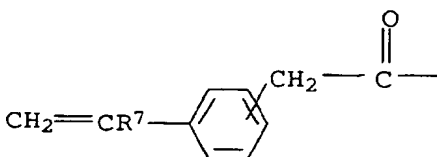


15



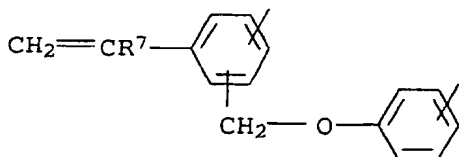
20

25



30

35



40

wobei R^7 ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen sein kann, z. B. Methyl, i- und n-Propyl oder Butyl-, wobei R^7 vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Als Beispiel für derartige 2-Vinyl-2-oxazoline sei 2-Isopropenyl-2-oxazolin genannt.

45

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sind beispielsweise aus der US 4 902 749 und WO 88/08433 bekannt.

Weitere bevorzugte 2-Oxazoline sind sogenannte 2-Fettalkyl-2-Oxazoline, welche gemäß den in der DE-A 38 24 982, DE-A 39 14 159 und DE-A 42 09 283 beschriebenen Verfahren aus ungesättigten Fettsäureethanolamiden durch Cyclodehydratisierung zugänglich sind. Geeignete Oxazoline sind z. B. die aus dem Ethanolamid der Ölsäure, der Linolsäure, der Linolensäure, der Palmitoleinsäure, der Gadoleinsäure, der Erucasäure oder der Arachidonsäure zugänglichen Oxazoline. Geeignete Oxazoline lassen sich durch Cyclodehydratisierung auch aus den Ethanolamiden technischer Fettsäuregemische herstellen, wie sie aus pflanzlichen und tierischen Ölen, gegebenenfalls nach Abtrennung der gesättigten Fettsäure, erhältlich sind und überwiegend aus Gemischen der vorgenannten einfach- und mehrfach ungesättigten Fettsäuren bestehen. Auch konjugierte mehrfach ungesättigte Fettsäuren, die sich durch Doppelbindungsisomerisierung aus den natürlichen mehrfach ungesättigten Fettsäuren herstellen lassen, eignen sich in Form ihrer Ethanolamide zur Cyclodehydratisierung unter Bildung von 2-alkenylsubstituierten Oxazolin.

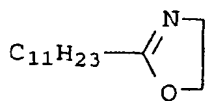
50

55

Als weitere geeignete Herstellverfahren für Oxazolingruppen enthaltende Monomere sei die in der DE-A 196 06 198 vorgeschlagene Umsetzung von Nitrilgruppen enthaltenden Monomeren mit Aminalkoholen sowie die Dehydratisierung von N-(2-Hydroxyethyl)carbonsäureamiden, welche durch Umsetzung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäureestern mit Aminoethanol zugänglich sind (S. Kobayashi, T. Saegusa in Ring-Opening Polymerisation (Hrsg.: K. I. Ivin, T. Saegusa), Elsevier Applied Science Publishers, London und New York 1984, S. 761-807) und Dehydrohalogenierung von Halogenamiden, die durch Halogenierung der N-(2-Hydroxyethyl)carbonsäureamide hergestellt werden können. Die Dehydrohalogenierung erfolgt durch starke Basen, wie z. B. Kaliumhydroxid oder Alkoholate (T. G. Bassin, A. Levy, M. Litt, Polym. Lett. 5, S. 871, 1967) sowie Umsetzung von Nitrilen mit Epoxiden, unter Säurekatalyse (J. R. L. Smith, R. O. C. Norman, M. R. Stillings, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1975, S. 1200-1202) genannt.

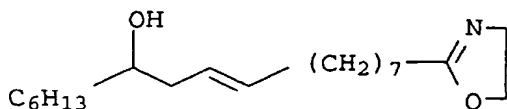
65

Als bevorzugte Verbindungen seien



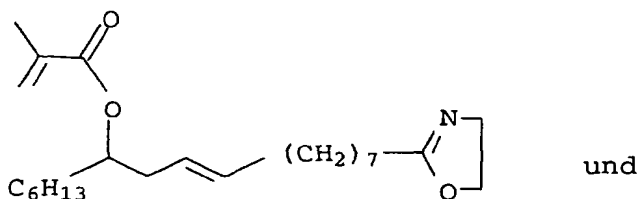
Undecyl-2-oxazolin,

Soja-2-oxazolin mit $\text{R}^5 = -(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ oder
 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)-\text{CH}_3$
 und
 Ricinol-2-oxazolin



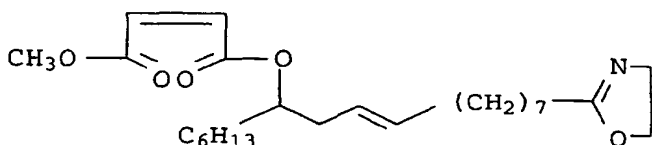
genannt.

Ganz besonders bevorzugt sind 2-Ricinol-2-oxazoline wie Ricinol-2-oxazolinmethacrylat



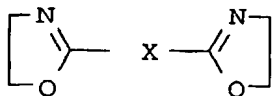
und

Ricinol-2-oxazolinmaleinat



welche gemäß DE-A 42 09 283 aus den entsprechenden 2-(Hydroxyalkyl)oxazolinen durch Umsetzung mit z. B. α - β -
 ungesättigten Estern wie Methylmethacrylat oder Dimethylmaleinat in Gegenwart eines Umesterungskatalysators unter
 Alkoholabspaltung erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt sind Bisoxazoline der allgemeinen Formel IV



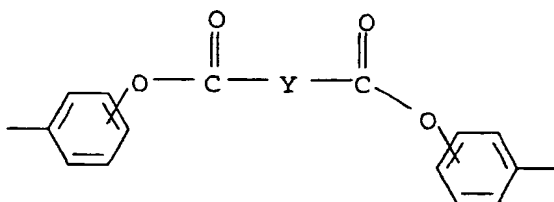
IV

wobei

X einen gesättigten, ungesättigten, aliphatischen, cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 60 C-Atomen, einen araliphatischen
 oder aromatischen Rest mit 6 bis 60 C-Atomen bedeutet, wobei X Carboxyl- und Amidgruppen enthalten kann.

Als Verbindungen seien 2-(1,3-Oxazolin-2-yl)-1,3-oxazolin, Bis(1,3-Oxazolin-2-yl)-1,4-phenylen und Bis(1,3-Oxa-
 zolin-2-yl)-1,4-butan genannt, welche durch Umsetzung von Dicarbonsäureestern mit Aminoethanol und anschließen-
 der Dehydratisierung in Schwefelsäure erhältlich sind.

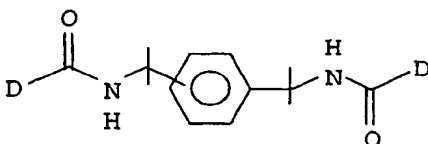
Bevorzugte Bisoxazoline sind solche der allgemeinen Formel IV, in welcher X für einen Rest der Formel V



V

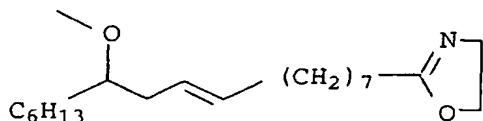
steht, wobei Y für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 C-Atomen steht.

Als besonders bevorzugte Verbindung sei



genannt mit

D



5

welche durch Umsetzung von Ricinol-2-oxazolin mit Tetramethylxyloldiisocyanat erhältlich ist (s. B. Birnbrich et al. Kunststoffe 83 (1993), S. 885 bis 888).

Die Umsetzung von Kohlenmonoxidcopolymeren und organischen Verbindungen, die über eine C-C-Doppel- oder Dreifachbindung oder ein tertiäres oder benzylisches Wasserstoffatom und über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügen, in der Schmelze zur Komponente A) kann auch in Gegenwart eines gängigen Radikalstarters vorgenommen werden. In Abhängigkeit vom Kohlenmonoxidcopolymer werden die Umsetzungen in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 290°C durchgeführt.

Die Reaktionsteilnehmer können in der Schmelze in einem kontinuierlich oder absatzweise arbeitenden Mischaggregat, z. B. einem Ein- oder Zweiwellenextruder, oder einem Knetzer zur Reaktion gebracht werden.

Bevorzugt sind funktionalisierte Kohlenmonoxidcopolymere A), die durch Umsetzung von 60 bis 99,99, bevorzugt 70 bis 99,9 und besonders bevorzugt von 80 bis 99,5 Gew.-% des unmodifizierten Kohlenmonoxidcopolymeren mit 0,01 bis 40, bevorzugt 0,1 bis 30 und besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.-% an genannter reaktiver organischer Verbindung erhalten werden.

Als Radikalstarter können die in der Fachliteratur beschriebenen Verbindungen Verwendung finden (z. B. J. K. Kochi, "Free Radicals", J. Wiley, New York, 1973).

Als besonders günstige Radikalstarter seien genannt:

Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, tert.-Butylperoxid, Di-(3,5,5,5-trimethylhexanol)peroxid, Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Dipropionylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, 1,1-Di-tert.-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperoxy-3,3,5-trimethylhexoat, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperbenzoat, 4,4-Di-tert.-butylperoxyvaleriansäure-butylester, 2,2-Di-tert.-butylperoxybutan, Dicumylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, 1,3-Di(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol und Di-tert.-butylperoxid.

Genannt seien ebenfalls organische Hydroperoxide wie Di-isopropylbenzolmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid, organische Diazoverbindungen wie Azoisobutyronitril oder 2,2'-Azobis[N-(isopropyl)-2-methylpropionanid] sowie hochverzweigte Alkane. Beispiele für die letzteren sind 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan und 2,2,3,3-Tetraphenylbutan; sie eignen sich wegen ihrer Zerfalleigenschaften besonders für die Modifizierung in der Schmelze.

Der Anteil an Radikalstarter liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 4, bevorzugt unterhalb von 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Kohlenmonoxidcopolymer und reaktiver Verbindung.

Der Anteil an kovalent nach dem beschriebenen Verfahren an das lineare, alternierende Kohlenmonoxidcopolymer angeknüpften Resten, enthaltend eine funktionelle Gruppe, kann durch bekannte Methoden der organischen Analytik wie Titration, IR-, UV-, NMR- und Elektronenspektroskopie bestimmt werden. Dieser Anteil liegt üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 20, bevorzugt von 0,01 bis 10 und insbesondere von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A).

Die Reaktionskomponenten Kohlenmonoxidcopolymer und mindestens eine, reaktive organische Verbindung sowie gegebenenfalls Radikalstarter können bereits vor Überführung in die Schmelze miteinander vermengt werden. Ebenso ist es möglich, die reaktive Verbindung sowie gegebenenfalls den Radikalstarter zum aufgeschmolzenen Kohlenmonoxidcopolymer zu geben, wobei die Reihenfolge der Zugabe der genannten Komponenten im allgemeinen nicht entscheidend ist.

Als Reaktionszeiten für die Funktionalisierung reichen üblicherweise 0,1 bis 180 min. Im allgemeinen läßt sich aber bereits mit Reaktionszeiten von 0,1 bis 60 min eine ausreichende Funktionalisierung erzielen.

Zum Aufschmelzen des unfunktionalisierten linearen, alternierenden Kohlenmonoxidcopolymeren können alle zur Aufbereitung von Polymerschmelzen geeigneten Aggregate verwendet werden. Vorzugsweise wird das Kohlenmonoxidcopolymer in einem Knetzer oder einem Extruder aufgeschmolzen.

Wird das beschriebene Verfahren in einem Extruder durchgeführt, kann das funktionalisierte Kohlenmonoxidcopolymer unmittelbar in Form eines Granulats erhalten werden, das im allgemeinen nur noch einem Trocknungsschritt zu unterziehen ist. Weitere Aufarbeitungs- oder Aufreinigungsschritte sind üblicherweise nicht erforderlich.

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 99, bevorzugt 8 bis 94 und insbesondere 20 bis 85 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.

Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate zu nennen, welche insbesondere 2 bis 10 C-Atomen im Alkohlteil aufweisen.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z. B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol.-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecan-

disäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diöle mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (B) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (B) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1 : 1 bei 25°C) gemäß ISO 1628).

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z. B. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente B) eine Mischung aus Polyestern, welche verschiedenen von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z. B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% B).

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z. B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

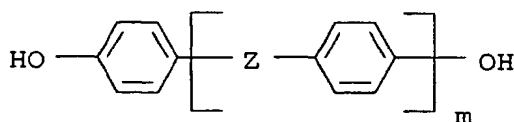
Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6%.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80% Terephthalsäure mit 20% Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alkyl- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen I können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,

Di-(hydroxyphenyl)alkan,

Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,

Di-(hydroxyphenyl)sulfid,

Di-(hydroxyphenyl)ether,

Di-(hydroxyphenyl)keton,

di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,

α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,

Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol

Resorcin und

Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

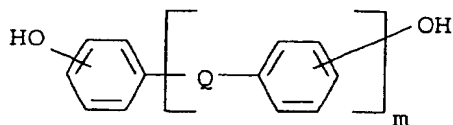
Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,
 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 α,α' -Di-(4'-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
 2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,
 sowie insbesondere
 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
 2,2-Di(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan.
 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
 3,4'-Dihydroxybenzophenon,
 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
 2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan
 oder deren Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymeren wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z. B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z. B. Hytrel® (DuPont).

Weiterhin bevorzugt werden als Komponente B) halogenfreie Polycarbonate eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel



worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkyliden-gruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente B geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymersat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10000 bis 200000, vorzugsweise von 20000 bis 80000.

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

Als weitere geeignete Komponenten B) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Polymerblends 0 bis 98, vorzugsweise 5 bis 91 und insbesondere 5 bis 70 Gew.-% an nichtfunktionalisiertem Kohlenmonoxidcopolymer enthalten. Nichtfunktionalisierte Kohlenmonoxidcopolymeren C) im Sinne der vorliegenden Erfindung entsprechen vorzugsweise den Kohlenmonoxidcopolymeren.

die auch bei Herstellung der Komponente A) zum Einsatz kommen. Hinsichtlich Herstellung und Aufbau dieser Kohlenmonoxidcopolymere kann demgemäß auf die Ausführungen über die zu funktionalisierenden Kohlenmonoxidcopolymere unter Komponente A) zurückgegriffen werden.

Bevorzugt kommen als Komponente C) lineare, alternierende Kohlenmonoxidcopolymere mit thermoplastischem Eigenschaftsprofil, welche vorzugsweise über Molekulargewichte größer 30000, bevorzugt größer 50000 und insbesondere größer 80000 g/mol verfügen, zum Einsatz. Insbesondere kommen Copolymere aus Kohlenmonoxid und mindestens einem C₂- bis C₁₀-Alk-1-en wie Ethen, Propen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en oder Styrol in Frage. Unter diesen sind binäre und ternäre Copolymere bevorzugt. Geeignet als binäre Copolymere sind Kohlenmonoxid/Ethen- und -/Propen-Copolymere, wobei erstere bevorzugt sind. Besonders geeignet als Terpolymere sind beispielsweise Kohlenmonoxid/Ethen/Propen- oder Kohlenmonoxid/Ethen/But-1-en-Terpolymere, vorzugsweise mit einem Ethenanteil von 60 bis 99,9, besonders bevorzugt 70 bis 99 und insbesondere von 80 bis 98 mol-%, bezogen auf die olefinischen Komponenten im Kohlenmonoxidcopolymer. Es können z. B. auch ternäre Copolymere aus Kohlenmonoxid, Propen und Oct-1-en oder aus Kohlenmonoxid, But-1-en und Styrol eingesetzt werden.

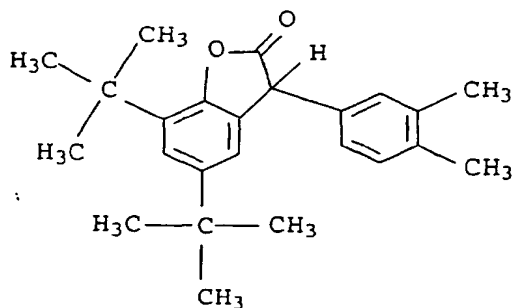
Als Komponente D) kommen die erfindungsgemäßen Formmassen (0 bis 80, vorzugsweise 0 bis 60 und insbesondere 2 bis 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten. Bevorzugte Zusatzstoffe D), die insbesondere bei der Herstellung funktionalisierter Kohlenmonoxidcopolymere A) zum Einsatz kommen oder zur Stabilisierung des Polyesters beitragen können, sind Stabilisatoren gegen thermisch-, oxidativ- oder lichtinduzierte Abbau- oder Vernetzungsreaktionen.

Als Antioxidantien sind z. B. mit sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen substituierte Phenole wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-Butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol oder 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol oder deren Mischungen geeignet. Des weiteren kommen Hydrochinon und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, Ascorbinsäure oder Tocopherol in Betracht. Ebenfalls können als geeignete Antioxidantien die Ester oder Amide von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure oder β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit zum Beispiel Methanol, Ethanol, Octadecanol, Ethylenglykol oder 1,9-Nonandiol bzw. Hexamethyldiamin oder Trimethyldiamin eingesetzt werden. Exemplarisch seien (Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox® 1076, Ciba Spezialitätenchemie) und Pentaerithryl-tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) (Irganox® 1010, Ciba Spezialitätenchemie) genannt. Außerdem sind auch mit sterisch anspruchsvollen vicinalen 2,6- bzw. 2,5-Alkylgruppen substituierte Piperidin- bzw. Pyrrolidinderivate wie N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethyldiamin, Bis-(2,2,6,6)-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on oder N,N-Bis-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol) geeignet.

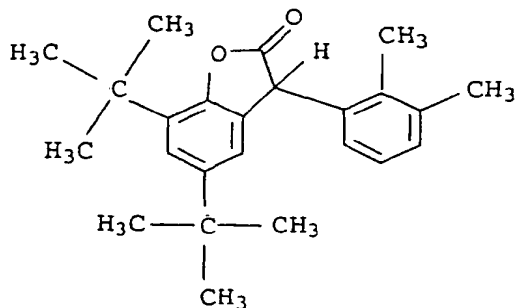
Weiterhin geeignet sind chelatisierend wirkende Metalldesaktivatoren. Neben organischen Verbindungen mit einer 1,3-Diketoneinheit wie Stearoylbenzoylmethan oder Dibenzoylmethan und Verbindungen des Hydrazins, z. B. N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin oder insbesondere N,N'-Bis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl)-hydrazin, sind dieses u. a. Hydrazidverbindungen wie Isophthalsäuredihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäuredihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid und N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid, sowie Bisphosphan-, Hydrazon- und Bishydrazonderivate. Des weiteren kommen als Stabilisatorverbindungen Carbonsäureamide wie Oxalsäureamide, beispielsweise 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2-ethyl-5,4-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden sowie N,N'-Diphenyloxalsäurediamid oder Triazolderivate wie 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol in Frage. Unter den genannten Metalldesaktivatoren sind die Hydrazin-, Oxalsäurediamid- und 1,3-Diketonderivate bevorzugt. Besonders geeignet sind N,N'-Bis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl)-hydrazin und 2,2'-Oxalyldiamidodi-(ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat. Die vorgenannten Verbindungen können auch in Form beliebiger Mischungen eingesetzt werden. Die Herstellung der genannten Metalldesaktivatoren ist dem Fachmann im allgemeinen bekannt und stellt in den meisten Fällen Lehrbuchwissen dar. Darüber hinaus können diese Verbindungen kommerziell erworben werden. Zum Beispiel sind N,N'-Bis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl)-hydrazin und 2,2'-Oxalyldiamidodi-(ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat unter den Namen Irganox® 1024 MD (Ciba Spezialitätenchemie) bzw. Naugard® XL-1 (Uniroyal) erhältlich.

Als UV-Absorber oder Lichtschutzmittel kann auf 2-Hydroxybenzophenone, wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, oder sterisch gehinderte Amine, wie 4-Morpholino-2,6-di-chlor-1,3,5-triazin, zurückgegriffen werden. Außerdem sind 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine als Lichtschutzmittel geeignet.

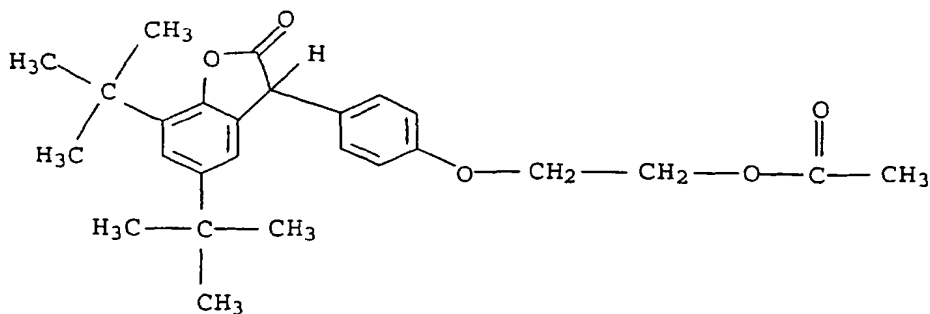
Des weiteren können zur Stabilisierung gegen Abbau- und Vernetzungsreaktionen auch Lactonverbindungen vom Typ der Benzofuran-2-one, z. B. solche gemäß den nachfolgenden Formeln I bis III eingesetzt werden:



(I)

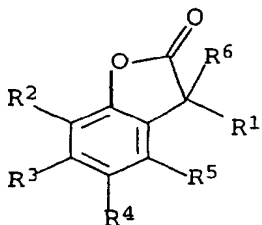


(II)



(III)

Bevorzugt werden Benzofuran-2-one in Form einer Mischung der Verbindungen I und II als Stabilisatorzusatz verwendet. Grundsätzlich sind als Lactonverbindungen solche geeignet, die unter die Formel IV fallen



(IV)

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ unsubstituiertes oder mit C₁- bis C₁₀-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, insbesondere C₁- bis C₆-Alkoxy, C₆- bis C₁₄-Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems der Elemente substituiertes C₆- bis C₁₄-Aryl, Hydroxy, Halogen, Amino, C₁- bis C₁₀-Alkylamino, insbesondere C₁- bis C₄-Alkylamino, Phenylamino oder Di-(C₁- bis C₁₀-alkyl)amino, insbesondere Di-(C₁- bis C₄-alkyl)amino, substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthryl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphthol[2,3-b]thienyl, Thianthrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyll, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyll, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyll, Chinazolinyll, Cinnolinyll, Pteridinyl, Carbozolyll, β-Carbolinyll, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyll, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Bisphenyl, Terphenyl, Fluorenyll oder Phenoxazinyl darstellt,

R² bis R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Hydroxy, C₁-C₂₅-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₄-Alkyl, substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₂₅-Alkanoyloxy, C₁-C₂₅-Alkanoylamino, C₃-C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder > N-R" (R" = C₁- bis C₆-Alkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl) unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkanoyloxy, C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste R² und R³ oder die Reste R³ und R⁴ und R⁵ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzolring bilden, R⁴ zusätzlich (CH₂)_p-COR' oder -(CH₂)_qOH darstellt,

R⁶ Wasserstoff oder unsubstituiertes oder mit funktionellen Gruppen auf Basis der Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems der Elemente substituiertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl.

Bevorzugt sind Verbindungen (IV), in denen der Rest R¹ Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl, oder ein- oder mehrfach mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiertes Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl darstellt. Besonders bevorzugt als Rest R¹ ist in ortho- und meta- oder in meta- und para-Stellung mit Methyl, Ethyl, i-Propyl oder tert-Butyl,

vorzugsweise Methyl, substituiertes Phenyl. In bevorzugten Verbindungen (IV) bedeuten darüber hinaus die Reste R² und R³ i-Propyl, tert-Butyl oder Cyclohexyl, insbesondere tert-Butyl, und die Reste R³, R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff. Bevorzugt ist ebenfalls 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on. Es können auch beliebige Mischungen aus den beschriebenen Lactonverbindungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus Verbindungen der Formel (IV), in denen R¹ 3,4-Dimethylphenyl, R² und R⁴ tert-Butyl und R³, R⁵, R⁶ Wasserstoff bedeuten, und Verbindungen der Formel (IV), in denen R¹ 2,3-Di-methylphenyl, R² und R⁴ tert-Butyl und R³, R⁵, R⁶ Wasserstoff bedeuten.

Verbindungen vom Typ der Benzofuran-2-one, wie vorgehend beschrieben, sind dem Fachmann bekannt und können beispielsweise nach den Vorschriften gemäß US 4,325,863, US 5,175,312, US 5,488,117 oder US 5,516,920 erhalten werden. Eine Isonierenmischung aus 3-(2,3-Di-methyl-phenyl)- und 3-(3,4-di-methyl-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on (II) bzw. (I) ist z. B. unter der Bezeichnung IIP 136 (Ciba Spezialitätenchemie) im Handel zu erwerben.

Des weiteren können zur Stabilisierung, insbesondere zur Schmelzestabilisierung der Kohlenmonoxidcopolymeren, auch anorganische Verbindungen wie Phosphate, Carbonate oder Sulfate von insbesondere Alkali- oder Erdalkalimetallen, vorzugsweise Erdalkalimetallen zugegeben werden. Besonders geeignet unter den anorganischen Zusatzstoffen sind Erdalkaliphosphate und -hydroxyphosphate. Bevorzugt werden Calciumphosphat (Ca₃(PO₄)₂) und natürliches oder synthetisches Hydroxyapatit (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Calciumphosphat.

Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen der genannten Stabilisatorverbindungen zum Einsatz kommen.

Bevorzugt gibt man Calciumphosphat in Kombination mit phenolischen Antioxidantien wie Irganox® 1076 oder Irganox® 1010 (beides Produkte der Ciba Spezialitätenchemie) oder mit Benzofuran-2-onen zum Kohlenmonoxidcopolymer. Besonders bevorzugt sind Stabilisatorsysteme auf der Basis von Calciumphosphat, Benzofuran-2-onen und Metalldesaktivatoren, z. B. N,N'-Bis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl)-hydrazin, oder auf der Basis von Calciumphosphat, Metalldesaktivator und phenolischem Antioxidans.

Die genannten Stabilisatorverbindungen werden geeigneterweise vor dem Aufschmelzen des Kohlenmonoxidcopolymeren mit diesem vermengt.

Im allgemeinen haben sich Gesamtstabilisatormengen im Bereich von 0,0005 bis 10,0, bevorzugt von 0,0005 bis 5,0 und besonders bevorzugt von 0,001 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponente A und/oder C, als ausreichend erwiesen. Einzelstabilisatorkomponenten liegen in den Kohlenmonoxidcopolymeren im allgemeinen in Mengen von 0,0001 bis 2,0 Gew.-% vor. Der Gehalt bezogen auf die Komponenten A) bis D) beträgt von 0,000101 bis 2,02 Gew.-%.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30 und insbesondere 3 bis 25 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet) enthalten.

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Derartige Polymere werden z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C. B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien (EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

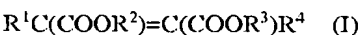
Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

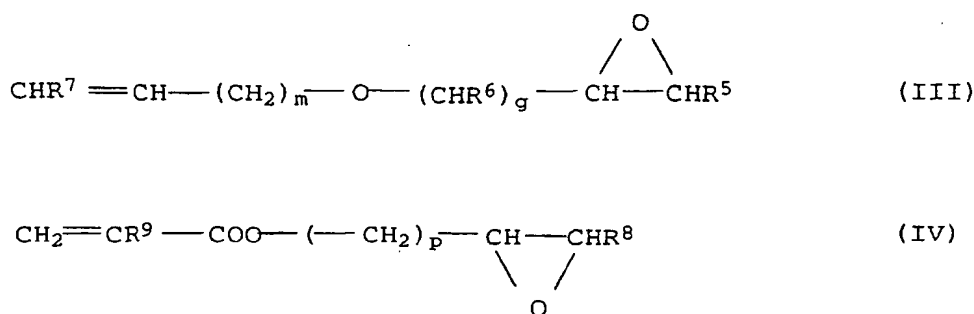
EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z. B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Außerdem sind Polyolefincopolymeren geeignet, welche durch Polymerisation in Gegenwart eines Metallocenkatalysators erhältlich sind.

Besonders bevorzugte Elastomere D) sind Polyethylenocten- und Polyethylenbutencopolymerisate mit einem Anteil bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 45 Gew.-% von Octen und/oder Buten.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymeren des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z. B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut





wobei R¹ bis R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R¹ bis R⁹ Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/ oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/ oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und 1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z. B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

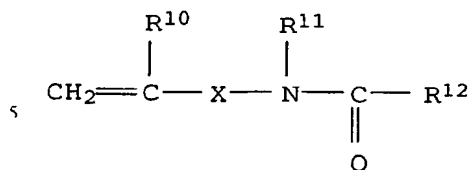
Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z. B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z. B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

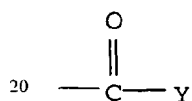
R¹⁰ Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,

R¹¹ Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R¹² Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Arylgruppe oder -OR¹³

R¹³ eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆-C₁₂-Arylengruppe oder



Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

Ferner können auch sogenannte pfropfvernetzende Monomere (graftlinking monomers) verwendet werden, d. h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z. B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d. h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d. h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymeren von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z. B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

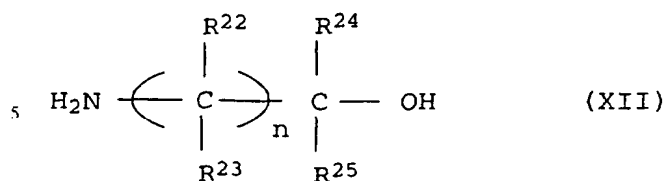
Des weiteren sind Kautschuke geeignet, die mit Oxazingruppen funktionalisiert sind. Derartige Kautschuke D) sind aus Polymeren zugänglich, die Einheiten enthalten, die sich von Acrylnitril oder Alkylacrylnitril, ableiten. Besonders bevorzugt sind sie aus Polymeren zugänglich, die von 0,7 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einheiten, solche Einheiten (d₁) enthalten, die sich von Acrylnitril oder Methacrylnitril ableiten.

Neben diesen Einheiten enthalten die bevorzugten Polymeren, aus denen sich die Kautschuke D) herstellen lassen, von 20 bis 99,5, bevorzugt von 30 bis 99,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einheiten, Einheiten (d₂), die sich von vinylaromatischen Verbindungen, Vinylestern, Acrylsäureestern oder weiteren copolymerisierbaren Monomeren ableiten. Diese Polymeren können auch Mischungen unterschiedlicher Einheiten d₂ enthalten. Zu den bevorzugten vinylaromatischen Verbindungen zählen Styrol, kernalkylierte Styrole oder α -Alkylstyrole wie α -Methylstyrol, insbesondere Styrol. Als bevorzugte Vinylester seien Vinyl-C₂- bis C₁₀-Alkylester, insbesondere Vinylacetat genannt. Beispiele bevorzugter Acrylsäureester sind Acrylsäureester mit 2 bis 10 C-Atomen in der Alkoholkomponente wie Acrylsäureethyl-, -propyl-, -butyl-, -hexyl-, -2-ethylhexylester, bevorzugt Acrylsäurebutylester. Neben diesen Monomeren können auch weitere copolymerisierbare Monomere, die nicht mit Oxazingruppen reagieren, mitverwendet werden. N-Phenylmaleimid ist ein Beispiel für derartige copolymerisierbare Monomere.

Diese Ausgangspolymeren für die Kautschuke D) können statistische Copolymere oder Blockcopolymere sein. Daneben können die Ausgangspolymeren auch Pfropfcopolymerisate, beispielsweise mit einer kautschukelastischen Pfropfgrundlage und einer oder mehreren Pfropfauflagen sein. Naturkautschuk, Synthesekautschuk oder Polymerisate auf der Basis von konjugierten Dienen, sowie Elastomere auf der Basis von C₁- bis C₁₀-Alkylestern der Acrylsäure oder vernetzte Siloxane können z. B. als Pfropfgrundlage dienen.

Polystyrol-co-Acrylnitril, Terpolymere auf der Basis von Styrol, Acrylnitril und N-Phenylmaleimid, Pfropfcopolymerisate wie sogenannte Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS), Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril (ASA) oder Acrylnitril/Ethylen/Styrol (AES)-Kautschuke sowie hydrierte oder nicht hydrierte Nitrilkautschuke auf der Basis von Acrylestern, Vinylestern, Dienen und Acrylnitril, wie sie in der DE-A 33 02 124 beschrieben sind, zählen zu den bevorzugten Ausgangspolymeren für diese Kautschuke D. Des weiteren zählen hierzu EPDM-Kautschuke, die mit Ästen aus Poly(styrol-co-acrylnitril) gepfropft sind.

Diese mit Oxazingruppen funktionalisierten Kautschuke D) können aus den Ausgangspolymeren z. B. durch Umsetzen mit einem Monoaminoalkohol hergestellt werden. Dabei kommen bevorzugt Monoaminoalkohole der allgemeinen Formel XII in Betracht:



worin die Reste R^{22} bis R^{25} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, C_1 - bis C_{10} - Alkyl, C_1 - bis C_{10} - Alkylaryl oder C_6 - bis C_{18} -Aryl bedeuten können. Die Variable n kann eine ganze Zahl von 1 bis 5, insbesondere 1 oder 2 sein. Die Alkylreste sind entweder linear oder verzweigt. Als Beispiele geeigneter Alkylreste seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, und t-Butyl, bevorzugt Methyl genannt. Bevorzugter Alkylarylrest ist Methylphenyl. Als bevorzugter Arylrest ist Phenyl zu nennen. Ganz besonders bevorzugt sind die Reste R^{22} bis R^{25} Wasserstoff. 1,2-Aminoethanol wird ganz besonders bevorzugt verwendet. Unter einem Monoaminoalkohol werden erfindungsgemäß auch Mischungen unterschiedlicher Monoaminoalkohole verstanden.

Im allgemeinen findet die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators statt. Katalytisch wirksam sind Verbindungen, die mit den unzusetzenden Nitrilgruppen, dem Monoaminoalkohol oder beiden Reaktanden Komplexe bilden. Besonders geeignet als Katalysatoren sind Metallsalze, insbesondere Salze des Zinks oder des Cadmiums. Diese können sowohl Hydratwasser enthalten als auch hydratwasserfrei sein. Besonders bevorzugt sind Zinkchlorid, Zinkacetat, Zinkstearat oder Cadmiumacetat. Darunter sind Zinkacetat-dihydrat oder Cadmiumacetat-dihydrat, insbesondere Zinkacetat-dihydrat, besonders bevorzugt. Als Katalysator kommen aber auch Mischungen unterschiedlicher komplexbildender Verbindungen in Betracht.

Nach einem bevorzugten Verfahren wird das Ausgangspolymere zunächst, bevorzugt in einem Knetter oder einem Extruder, aufgeschmolzen. Zu der Schmelze werden sowohl Katalysator als auch Monoaminoalkohol zugegeben. Im allgemeinen werden von 0,005 bis 0,2 Mol Katalysator pro Mol Nitrilgruppe eingesetzt. Den Monoaminoalkohol verwendet man in der Regel in Mengen von 0,05 bis 10 Mol pro Mol Nitrilgruppe.

Als Komponente D können des weiteren natürliche oder synthetische Kautschuke eingesetzt werden. Neben Naturkautschuk sind als Schlagzähmodifizier z. B. Polybutadien, Polyisopren oder Mischpolymerisate des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und anderen Comonomeren, die eine Glasübergangstemperatur, bestimmt nach K. H. Illers und H. Breuer, Kolloidzeitschrift 190 (1), 16-34 (1963), unter -20°C aufweisen.

Bevorzugte Schlagzähmodifizier D sind insbesondere auch Blockcopolymere aus Vinylaromaten und Dienen, die sich dadurch auszeichnen, daß anstelle eines reinen Dienkautschuks ein Weichblock aus Dien und Vinylaromaten vorliegt, wobei Dien und Vinylaromaten im Weichblock statistisch verteilt sind.

Bevorzugte Vinylaromaten sind Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol oder Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte Diene sind Butadien, Isopren, Piperylen, 1-Phenylbutadien oder Mischungen dieser Verbindungen. Eine besonders bevorzugte Monomerkombination ist Butadien und Styrol.

Bevorzugt werden die Weichblöcke aus 31 bis 75 Gew.-% Styrol und 25 bis 69 Gew.-% Butadien aufgebaut. Ganz besonders bevorzugt werden Weichblöcke, die einen Butadienanteil von 34 bis 69 Gew.-% und einen Styrolanteil von 31 bis 66 Gew.-% enthalten.

Besonders bevorzugt werden Blockcopolymere aus Styrol und Butadien mit einer Monomierzusammensetzung aus 15 bis 66, insbesondere 25 bis 62 Gew.-% Dien und 34 bis 85, insbesondere 38 bis 75 Gew.-% Vinylaromaten.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Weichblöcke in den beschriebenen Blockcopolymeren partiell sowie insbesondere nahezu vollständig oder vollständig hydriert vor. Detaillierte Angaben zu Aufbau und Herstellung dieser Blockcopolymere finden sich z. B. in der DE-OS 44 20 952, auf die hier ausdrücklich verwiesen wird.

Der Volumenanteil des Weichblocks im Festkörper des Blockcopolymeren beträgt im allgemeinen von 60 bis 95, bevorzugt von 70 bis 90, insbesondere von 80 bis 88 Vol.-%. Die Volumenanteile der aus den Vinylaromaten entstandenen Hartphase beträgt entsprechend 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30, insbesondere 12 bis 20 Vol.-%.

Eindeutig definiert werden die Blockcopolymere durch den Quotienten aus dem Volumenanteil der Weichblöcke und den Gew.-% an Dien in den Weichblöcken. Darüberhinaus sind die Blockcopolymere in der Regel durch Glasübergangstemperaturen von -50 bis $+25$, insbesondere von -50 bis $+50^\circ\text{C}$ gekennzeichnet.

Der Aufbau der Blockcopolymeren kann dabei entlang der Kette im statistischen Mittel homogen oder inhomogen sein. Die Kettenstruktur der Blockcopolymeren kann linear oder sternförmig sein. Der Aufbau kann beispielsweise durch die folgenden allgemeinen Formeln beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 & (\text{V-Q/V})_n \\
 & (\text{V-Q/V})_n - \text{V} \\
 & \text{Q/V} - (\text{V-Q/V})_n \\
 & \text{X} \{ (\text{V-Q/V})_n \}_{m+1} \\
 & \text{X} \{ (\text{Q/V-V})_n \}_{m+1} \\
 & \text{X} \{ (\text{V-Q/V})_n - \text{V} \}_{m+1} \\
 & \text{X} \{ (\text{Q/V-V})_n - \text{Q/V} \}_{m+1} \\
 & \text{Y} \{ (\text{V-Q/V})_n \}_{m+1} \\
 & \text{Y} \{ (\text{Q/V-V})_n \}_{m+1} \\
 & \text{Y} \{ (\text{V-Q/V})_n - \text{V} \}_{m+1} \\
 & \text{Y} \{ (\text{Q/V-V})_n - \text{Q/V} \}_{m+1}
 \end{aligned}$$

Darin sieht V für eine Hartphase aus Vinylaromaten, Q/V_{m+1} für einen Weichblock, X für ein mindestens bifunktionellen Initiator und Y für ein Kopplungszentrum, welches mit einem mindestens bifunktionellen Kopplungsmittel gebildet wurde. Die Variablen m und n sind ganze Zahlen beginnend bei eins.

Bevorzugte Blockcopolymere haben die Struktur V-Q/V-V , X-[Q/V-V]_2 oder Y-[Q/V-V]_2 , wobei der Weichblock

Q/V selbst wieder in Teilblöcke unterteilt sein kann. Bevorzugt besteht der Weichblock aus 2 bis 15, insbesondere 3 bis 10 statistischen Teilblöcken.

Die Blockcopolymere können durch lebende anionische Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln unter Zusatz von als Lewis-Basen wirkenden, polaren Cosolvenzien hergestellt werden. Als Lösungsmittel werden bevorzugt aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan eingesetzt. Als Cosolvenzien kommen Ether wie Tetrahydrofuran oder aliphatische Polyether, z. B. Diethylenglycoldimethylether oder tertiäre Amine wie Tributylamin oder Pyridin in Betracht.

Als Initiatoren für die anionische Polymerisation sind metallorganische Verbindungen, darunter Methyllithium, Ethyllithium, n-Propyllithium, n-Butyllithium, s-Butyllithium oder t-Butyllithium zu nennen.

Das Kopplungszentrum Y wird durch die Reaktion der reaktiven anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kopplungsmittel gebildet. Derartige Kopplungsmittel sind an sich bekannt. Bevorzugt werden Divinylbenzol oder epoxidierte Glycide wie epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl.

Die anionische Polymerisation wird mehrstufig durchgeführt. Ein Teil der Monomeren wird im Reaktor vorgelegt und die anionische Polymerisation durch Zugabe des Initiators gestartet. Um einen definierten aus der Monomer- und der Initiator dosierung berechenbaren Kettenaufbau zu erzielen, ist es empfehlenswert, die Reaktion bis zu hohen Umsätzen ($\geq 99\%$) laufen zu lassen, bevor die zweite Monomerzugabe erfolgt. Zwingend erforderlich ist dies jedoch nicht. Die Abfolge der Monomerzugabe richtet sich nach dem gewählten Blockaufbau. Bei monofunktionaler Initiierung wird zuerst Vinylaromat entweder vorgelegt oder direkt zudosiert. Nachfolgend sollten Dien und Vinylaromat möglichst gleichzeitig zugegeben werden. Durch die relative Dosierung an Dien zu vinylaromatischer Verbindung, die Konzentration und chemische Struktur der Lewis-Base sowie die Reaktionstemperatur wird der statistische Aufbau und die Zusammensetzung des Weichblocks Q/V bestimmt. Anschließend wird entweder die zweite Hartphase V durch Zugabe des Vinylaromaten aufpolymerisiert, oder mit einem Kopplungsmittel gekoppelt. Im Falle der bifunktionellen Initiierung wird zuerst der Weichblock Q/V aufgebaut, gefolgt von der Hartphase V.

Die Blockcopolymere können dadurch aufgearbeitet werden, daß die Carbonionen mit einem Alkohol wie Isopropanol protoniert werden, die Reaktionsmischung angesäuert wird, z. B. mit einem Gemisch aus CO_2 und Wasser und das Lösungsmittel entfernt wird. Die Blockcopolymere können Oxidationsinhibitoren und Antiblockmittel enthalten.

Besonders bevorzugt sind insbesondere solche Blockcopolymere, die mit den bereits genannten funktionellen Gruppen gepfropft sind. Geeignete Pfropfreagentien entsprechen den vorhergehend für EP- und EPDM-Kautschuke genannten. Diese mit funktionellen Gruppen versehenen Monomeren können in der Schmelze oder in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Radikalstarters auf das Blockcopolymer aufgepfropft werden.

Silikonkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

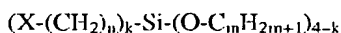
Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe D) seien Kohlenstoffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Talkum, Kaolin, Wollastonit, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 30 Gew.-% eingesetzt werden.

Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

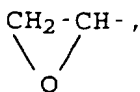
Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

X NH_2 -,



HO-,

n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4

m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf E) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 2 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 3 : 1 bis 11 : 1 auf. Der

mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als bevorzugte teilchenförmige Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin und Talkum genannt.

Insbesondere wird als Füllstoff Talkum verwendet, welches ein hydratisiertes Magnesiumsilikat der Zusammensetzung $Mg_3(OH)_2/Si_4O_{10}$ oder $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ist. Diese sogenannten Drei-Schicht-Phyllosilikate weisen einen triklinen, monoklinen oder rhombischen Kristallaufbau auf mit blättchenförmigem Erscheinungsbild. An weiteren Spurenelementen können Mn, Ti, Cr, Ni, Na und K anwesend sein, wobei die OH-Gruppe teilweise durch Fluorid ersetzt sein kann.

Besonders bevorzugte teilchenförmige Füllstoffe weisen eine Teilchengrößenverteilung von 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,02 bis 30 μm auf. Die mittlere arithmetische Teilchengröße (D_{50} -Wert) beträgt in der Regel von 0,1 bis 10 μm , insbesondere von 0,3 bis 5 μm .

Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung erfolgt üblicherweise durch Dispergierung des Füllstoffes in einer Wasser/Tensid Mischung (99 : 1; Tensid CV-K8 des CV-Chemievertriebs Hannover) und anschließender Laserlichtbeugung.

Als weitere Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,3 bis 2,5 Gew.-% eines Schmiermittels enthalten.

Prinzipiell eignen sich Schmiermittel jeglicher Art, wie diese beispielsweise in R. Gächter, H. Müller, Kunststoffadditive, 3. Auflage, S. 443 ff, Hauser Verlag, beschrieben sind.

Als erste bevorzugte Gruppe seien Fettalkohole, Fettsäuren, Amidwachse, Wachssäuren, oligomere Fettsäureester und polare Polyethylenwachse genannt.

Insbesondere bevorzugt sind Schmiermittel auf Basis mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di-(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinlaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amid in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Schmiermitteln sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere.

Die Herstellung der Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere erfolgt allgemein durch ionische Polymerisation und ist bei N. Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Ethylenoxid-Addukte", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1976, S. 53 ff, beschrieben. Zur Herstellung der X-Y-X Copolymere wird üblicherweise zunächst ein mittelständiger Polypropylenoxidblock Y polymerisiert, an dessen beiden Enden je ein Block aus Ethylenoxideinheiten angelagert wird. Die Molgewichte an dieser Blockcopolymeren betragen allgemein von 1000 bis 15000 g/mol, der Anteil an Ethylenoxid beträgt in der Regel von 2 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 85 Gew.-%. Darüber hinaus können auch Produkte mit einem Mittelblock aus Polyethylenglykol (Y-X-Y) verwendet werden. In diesem Fall beträgt der Anteil an Polyethylenglykol üblicherweise von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 75 Gew.-%, die Molekulargewichte betragen in der Regel von 1000 bis 15000 g/mol. Die Molekulargewichte (Zahlenmittel) dieser Verbindungen werden nach DIN 53240 aus der OH-Zahl bestimmt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Als Beispiele für weitere Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

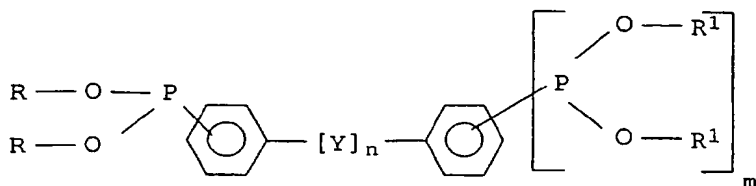
Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z. B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

Weitere bevorzugte Zusatzstoffe D) sind anorganische und organische Umesterungsinhibitoren, welche in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können.

Geeignete organische Phosphonite sind solche der allgemeinen Formel



worin

m 0 oder 1,

n 0 oder 1,

y eine Sauerstoff-Schwefel- oder 1,4-Phenylen-Brücke oder ein Brückenglied der Formel $-\text{CH}(\text{R}^2)-$; alle R-O- und R¹-O-Gruppen unabhängig voneinander, den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols der bis zu drei Hydroxylgruppen enthalten sein kann, wobei jedoch die Hydroxylgruppen nicht so angeordnet sind, daß sie Teile eines Phosphor enthaltenden Ringes sein können (als monovalente R-O-Gruppen bezeichnet).

oder je zwei an ein Phosphoratom gebundene R-O-, bzw. R¹-Gruppen, jeweils unabhängig voneinander zusammen den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols mit insgesamt bis zu drei Hydroxylgruppen (als bivalente R-O-, bzw. R¹-O-Gruppen bezeichnet).

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel COOR³ und

R³ C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

Bevorzugt ist mindestens eine R-O und mindestens R¹-O-Gruppe, ein Phenolrest, welcher in 2-Stellung eine sterisch gehinderte Gruppe, insbesondere t-Butylreste, trägt.

Besonders bevorzugt ist Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-biphenylendiphosphonit, welches als Irgaphos® PEPQ der Firma Ciba Geigy AG im Handel erhältlich ist.

Bevorzugte Ausführungsformen und Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen sind der DE-A-40 01 397 zu entnehmen.

Geeignete anorganische Umesterungsstabilisatoren sind z. B. in der US 5 674 928 beschrieben. Als besonders geeignet seien saure Salze der Phosphorsäure wie z. B. Monozinkphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat genannt. Daneben können auch Phosphate wie z. B. Zn-Phosphat und Kupfer-Phosphat verwendet werden. Geeignet sind auch andere Metallphosphate mit Metallen der ersten und zweiten Nebengruppe. Daneben können auch P-enthaltende Säuren wie z. B. Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Polyphosphorige Säure oder Hypophosphorsäure Verwendung finden. Geeignete Verbindungen sind z. B. Na₃HP₂O₇, K₂H₂P₂O₇, KaH₂P₂O₇ und Na₂H₂P₂O₇.

Als Flammschutzmittel können insbesondere phosphorhaltige Verbindungen in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Phosphorsäureester, Phosphinsäureester, Phosphinoxide, Phosphor oder organische Phosphate. Die phosphorhaltigen Verbindungen können auch in Mischung mit einem Triazin-derivat oder Polytetrafluorethylen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Triarylphosphinoxid oder Triarylphosphate verwendet.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten A) und gegebenenfalls C) und/oder D) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente B) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeigen eine gute Phasenanbindung und zeichnen sich durch ein gutes mechanisches Eigenschaftsprofil aus, wobei insbesondere Zähigkeit, Reißdehnung und Steifigkeit verbessert sind. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Kfz-Bereich.

Beispiele

Komponente B)

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1 : 1-Mischung bei 25°C gemäß ISO 1628).

Komponente C)

In einen mit Stickstoff inertisierten 9,0-l-Autoklaven gab man Methanol (4 l) und, nach Erzeugung einer CO/Ethen (1 : 1)-Atmosphäre, Propen (440 g). Die Temperatur wurde auf 90°C gebracht und mit einem Gemisch aus Ethen und Kohlenmonoxid (1 : 1) ein Druck von 100 bar eingestellt. Unter den Polymerisationsbedingungen gab man eine Lösung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-palladium-bisacetat (0,04 mmol) und p-Toluolsulfonsäure (0,7 mmol) in Methanol (50 ml). Temperatur und Druck wurden während der gesamten Reaktionsdauer konstant gehalten. Nach 6 h wurde die Polymerisation durch Abkühlen und Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Das Polymerpulver wurde mit Me-

DE 100 27 161 A 1

thanol, Wasser und Aceton gewaschen und bei 80°C im Hochvakuum (1 mbar) von letzten Lösungsmittelresten befreit.

Viskositätszahl (VZ): 104 ml/g; Schmelzpunkt: 225°C

Die Viskositätszahl (VZ) wurde an 0,5 gew.-%igen Polymerlösungen in einem Kapillarviskosimeter der Firma Schott, Typ 53720/II bei Raumtemperatur in einer äquimolaren Mischung aus ortho-Dichlorbenzol und Phenol bestimmt.

Komponente C) wurde anschließend bei Raumtemperatur mit den folgenden Stabilisatoren gemischt, wobei die Gew.-%-Angaben sich auf 100% C) beziehen:

D1) 0,2 Gew.-% Pentaerithrityl-tetrakis-(3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox® 1010)

D2) 0,5 Gew.-% $C_{63}(PO_4)_2$

D3) 0,2 Gew.-% 2,2'-Oxalyldiamidodi-(ethyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox® 1024 MD)

Komponente A1

Kohlenmonoxidcopolymer gemäß Komponente C) (3 kg) wurde mit Ricinoloazolinmaleinat (60 g) bei 240°C in der Schmelze in einem Zweisechneckenextruder ZSK 25 der Fa. Werner und Pfleiderer bei einer Drehzahl von 250 U/min und einem Durchsatz von 5 kg/h gemischt. Das erhaltene Produkt wurde auf herkömmliche Weise granuliert und getrocknet. Die Viskositätszahl der Komponente A1 betrug 105 ml/g.

Komponente A2

Kohlenmonoxidcopolymer gemäß Komponente C) (3 kg) wurde mit Glycidylmethacrylat (60 g) bei 240°C in der Schmelze in einem Zweisechneckenextruder ZSK 25 der Fa. Werner und Pfleiderer bei einer Drehzahl von 250 U/min und einem Durchsatz von 5 kg/h gemischt. Das erhaltene Produkt wurde auf herkömmliche Weise granuliert und getrocknet. Die Viskositätszahl der Komponente A) betrug 101 ml/g.

Komponente D4

Methylmethacrylat/Butadien/Styrol-Pfropfkautschuk mit dreischaligem Aufbau (Polybutadien-Kern, Polystyrol-Schale, PMMA-Schale), bestehend aus 15,6 Gew.-% Methylmethacrylat, 16,7 Gew.-% Styrol und 67,7 Gew.-% Butadien.

Komponente D5

E-Schnittglasfaser, beschichtet mit Epoxysilanschlichte, (Faserdurchmesser: 10 µm; Stapellänge: 4,5 mm).

Die Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder bei einer Masstemperatur von 240°C gemischt. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert. Die Verarbeitung zu den Probekörpern erfolgte bei 240°C. Die Formtemperatur betrug jeweils 60°C. Die Schlagzähigkeiten a_n der Produkte wurde an Prüfstäben nach ISO 179 1eU gemessen. Die Steifigkeit (E-Modul) wurde gemäß DIN 53 455 bestimmt, die Reißdehnung gemäß DIN 53 445.

Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle zu entnehmen.

Tabelle

Beispiel	V1	1	2	3	V2	4	V3	5
Zusammensetzung [Gew.-%]								
A/1	-	5	10	-	-	10	-	5
A/2	-	-	-	5	-	-	-	-
B	70	70	70	70	60	60	49	49
C	30	25	20	25	30	20	21	16
D/4	-	-	-	-	10	10	-	-
D/5	-	-	-	-	-	-	30	30
a_n [kJ/m ²]	68	121	201	134	106	278	43	69

Beispiel	V1	1	2	3	V2	4	V3	5
E-Modul [N/mm ²]	2650	2650	2680	2700	2270	2240	9050	9100
Reißdehnung in %	4,3	11,1	16,7	12,1	6,6	28,1	2,0	2,9

5 V = zum Vergleich

DE 100 27 161 A 1

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - A) 1 bis 99 Gew.-% eines funktionalisierten Kohlenmonoxid copolymeren.
 - B) 1 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters
 - C) 0 bis 98 Gew.-% eines nicht funktionalisierten Kohlenmonoxidcopolymeren.
 - D) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis D) stets 100% ergibt. 5
 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als wesentliche Komponenten
 - A) 1 bis 30 Gew.-%
 - B) 8 bis 94 Gew.-%
 - C) 5 bis 91 Gew.-%.10
 3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente A) erhältlich ist durch Umsetzung von Kohlenmonoxidcopolymeren in der Schmelze mit organischen Verbindungen, welche mindestens über eine C-C-Doppel- oder Dreifachbindung und über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügen. 15
 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das nichtfunktionalisierte Kohlenmonoxidcopolymer ein mittleres Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von größer 30000 g/mol aufweist.
 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B) aus Polyalkylenterephthalaten, Polycarbonaten oder vollaromatischen Polyestern oder deren Mischungen aufgebaut ist.
 6. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern. 20
 7. Formkörper jeglicher Art erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5. 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

- Leerseite -